

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-150479

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>C 09 J 5/00  
C 09 K 3/10

識別記号

JGP D

庁内整理番号

6944-4J  
7043-4H

⑬ 公開 平成2年(1990)6月8日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 プライマー組成物

⑯ 特 願 昭63-303246

⑰ 出 願 昭63(1988)11月30日

⑱ 発 明 者 西 脇 功 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 柴 田 昌 宏 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 大 久 保 幸 浩 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

㉒ 代 理 人 弁理士 有 賀 三 幸 外2名

## 明 細 書

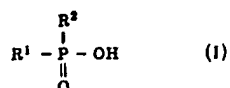
## 〔産業上の利用分野〕

## 1. 発明の名称

プライマー組成物

## 2. 特許請求の範囲

## 1. 下記一般式(I)



〔式中、R<sup>1</sup>は少なくとも2個の水酸基を有する有機基を示し、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>または水酸基もしくはその他の有機基を示す〕

で表わされる有機リン化合物および／または前記一般式(I)で表わされる有機リン化合物とポリイソシアネート化合物との反応生成物を含有することを特とするプライマー組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム、ステンレス、鉄、亜鉛メッキ鋼などの金属の接着やシーリングのためにウレタン系接着剤やウレタン系シーラントを適用する場合において、それらの接着性を改善するために用いられるプライマー組成物(前処理剤)に関する。

## 〔従来の技術〕

一般にウレタン系接着剤やウレタン系シーラントは室温硬化ができ、剪断強度および剥離強度がともに大きいといった優れた特徴を保持している反面、金属に対する接着性が悪いため、金属どうしまたは金属と他の被着体を接着あるいはシーリングする場合、あらかじめプライマーを使つて金属表面をプライマー

組成物で前処理した後、ウレタン系接着剤あるいはシーラントを塗布することが行われている。このプライマー組成物としては例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、各種カップリング剤などを揮発性溶剤に溶解したものが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これら従来のプライマー組成物には①プライマー層の硬化に長時間あるいは加熱を必要とすること、②大きい剪断強度および剝離強度を兼ね備えた構造用ウレタン系接着用のプライマー組成物として用いる場合には接着性が不十分であることなどの問題があり、これを解決したプライマー組成物の開発が望まれていた。

ン化合物(I)とポリイソシアネート化合物との反応生成物を含有することを特徴とするプライマー組成物を提供するものである。

本発明組成物の必須成分である有機リン化合物(I)は、例えば次に示すいずれかの方法によつて製造することができる。

方法1:

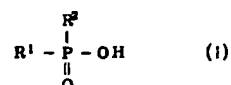
リン酸基と炭素-炭素二重結合の両方を持つ化合物(以下、「化合物(A)」という)と2個以上の水酸基と水酸基以外の活性水素基の両方を持つ化合物(以下、「化合物(B)」という)とのマイケル付加反応により、有機リン化合物(I)を製造する。

化合物(A)としては、例えば2-(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸、2-(メタ)

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決すべく種々検討したところ、置換基として少なくとも2個の水酸基を有する有機リン化合物を含有する組成物が、優れた硬化性および接着性を有することを見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は下記一般式(I)



〔式中、R<sup>1</sup>は少なくとも2個の水酸基を有する有機基を示し、R<sup>2</sup>はR<sup>1</sup>または水酸基もしくはその他の有機基を示す〕

で表わされる有機リン化合物(以下、「有機リン化合物(I)」)および/または有機リ

アクリロイルオキシプロピルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシクロロプロピルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2'-プロモエチルリン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、ビス-(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)リン酸などを挙げることであり、化合物(B)としては、α-チオグリセロール、2,2-ジメチロールブチルメルカプタン、ジチオエリスリトール、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミンなどを挙げることであり、化合物(A)と化合物(B)とのマイケル付加反応は、例えばトリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシドなどの

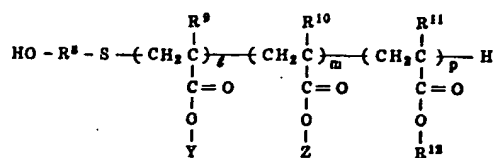
第四級アンモニウム塩触媒の存在下に行なわれる。化合物(A)と化合物(B)との使用割合は、化合物(A)中の二重結合と化合物(B)中の水酸基以外の活性水素基とが等当量となるように調整するのが好ましく、反応温度は室温～100℃程度が好ましい。

#### 方法2:

上記化合物(A)と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基を含有する(メタ)アクリレート、および必要に応じて他の重合性モノマー類との共重合により、有機リン化合物(I)を製造する。

この共重合の際、分子量調節剤としては2-メルカプトエタノールなどの水酸基を含む

はエチレン基、プロピレン基または塩化プロピレン基を、 $R^5$ は水素原子またはメチル基を、 $R^6$ はヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基またはヒドロキシプロピル基を、 $R^7$ は $-(CH_2)_n-OH$ で表わされ、 $n$ が0～3である基を、 $X$ は窒素原子、式 $-SCH_2\overset{\overset{|}{R^5}}{CH}$ 、 $-SCH_2\overset{\overset{|}{R^5}}{C}HCH_2CH_3$ または $-S(CH_2)_2\overset{\overset{|}{R^5}}{CH}$ で表わされる基を示す。)



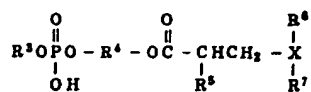
(式中、 $R^8$ はエチレン基、プロピレン基、フエニレン基などの炭素数2～20の2価の有機基を、 $R^9 \sim R^{11}$ は同一でも異なつてもよく、水素原子またはメチル基を、 $R^{12}$ はエチル基、メチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル

メルカプタン類が好適に用いられる。

#### 方法3:

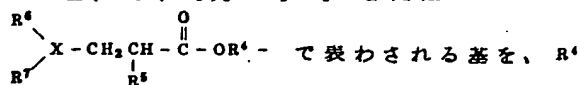
ビスフェノールAのジグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物にリン酸あるいは有機リン酸含有化合物を反応させ、ビスフェノールAのグリシジルエーテルのリン酸付加物からなる有機リン化合物(I)を製造する。

上記のようにして得られる有機リン化合物(I)の具体例としては、以下の式で表わされる化合物を挙げるができる。



(式中、 $R^3$ は水素原子、フェニル基、臭化エ

チル基、式 $(CH_3)_2NCH_2CH_2-$ または



基などの炭素数2～20の一価の有機基を、

$Y$ は $R^3\overset{\overset{O}{||}}{O}PO-R^4-$ などで表わされる酸性リン酸基を有する有機基を、 $Z$ はヒドロキシエチル

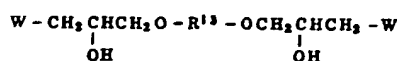
基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシクロ

プロピル基などの水酸基を有するアルキル

基または塩化エチル基、塩化プロピル基など

のハロゲン化アルキル基を示し、 $f$ は1～10、

$m$ は1～20、 $n$ は0～100の数である)



(式中、 $R^{13}$ は式 $\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}$ などで表わ

される2価の有機基を、 $W$ は式 $-\overset{\overset{O}{||}}{O}P(OR^{14})_2-$ などで表わされる基を有する有機基を示す)

本発明組成物に有機リン化合物(I)を配合するにあつては、有機リン化合物(I)をそのま

ま配合してもよいが、有機リン化合物(I)とポリイソシアネート化合物とを反応させた反応混合物の形で配合することもできる。

有機リン化合物(I)と反応させるポリイソシアネート化合物としては、例えばキシリレンジイソシアネート、ポリフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメタレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート、あるいはこれらの重合物を挙げるることができる。また、アロファ

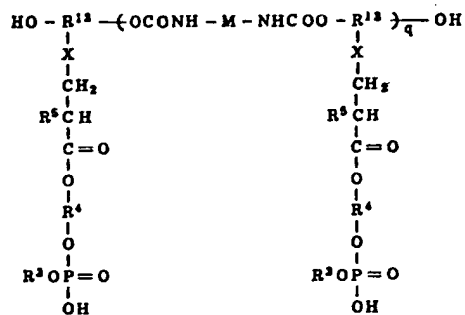
ネート結合、イソシアヌレート結合、カルボジイミド結合などと複数のイソシアネート基を有する化合物、例えばジフェニルメタンジイソシアネートの縮合物などをポリイソシアネート化合物として用いることもできる。

さらに、ポリイソシアネート化合物は上記ポリイソシアネート化合物とポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒマシ油系ポリオールなどのポリオール化合物との反応によつて得られる複数のイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであつてもよい。

有機リン化合物(I)とポリイソシアネート化合物との反応は、室温〜80℃の温度で容易に進行する。この反応において、有機リン化

合物(I)とポリイソシアネート化合物との仕込比は所望に応じて任意に選ぶことができるが、有機リン化合物(I)中の水酸基をポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基よりも当量数で過剰に用いることが好ましい。

上記のようにして得られる有機リン化合物(I)とポリイソシアネート化合物との反応生成物の具体例としては、下記一般式で表わされるような化合物を挙げるることができる。



(式、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  および  $\text{X}$  は前記と同様であり、 $\text{R}^{12}$  は式  $-\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$  など表わ

される3価の有機基であり、 $\text{M}$  は前記ポリイソシアネート化合物の残基であり、 $q$  は1〜20の数である)

次に本発明組成物の具体的な処方について説明する。

プライマー組成物には通常、一液型および二液型の形態があるが、本発明においてはいずれの形態をもとることができる。

一液型プライマー組成物においては、通常、有機リン化合物(I)および/または有機リン化合物(I)とポリイソシアネート化合物との反応生成物(以下、総称して「有機リン化合物成

分」という)を溶剤に溶解させたものが用いられる。

かかる溶剤は有機リン化合物成分を溶解するものであればよく、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチレンクロライド、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類およびこれらの混合溶剤などを挙げることができる。

一液型プライマー組成物中の有機リン化合物成分の含有量は、0.01～20重量%が好ましく、0.05～10重量%の範囲が特に好

成分の溶解性から選択され、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチレンクロライド、トリクロルエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類およびこれらの混合溶剤などを挙げることができる。

二液型プライマー組成物中の有機リン化合物成分の含有量は、二液混合後に0.01～40重量%、特に0.1～20重量%となるようにすることが、被着体表面への塗布などの作業性の点で好ましい。さらに二液型プライマー組成物においては、主剤と硬化剤との反応を促進するために触媒

ましい。この含有量が0.01重量%未満では接着性改良効果が乏しく、20重量%を越えると薄く塗ることが不可能となり逆に接着強度の低下を招く場合がある。

一液型プライマー組成物においては、通常ポリイソシアネート化合物を有機溶剤に溶解した主剤と有機リン化合物成分を有機溶剤に溶解した硬化剤とからなり、使用する直前に主剤と硬化剤とを混合して使用される。主剤中のポリイソシアネート化合物としては、前記した有機リン化合物(II)との反応生成物を製造する際に使うポリイソシアネートと同様のものを用いることができる。また、有機溶剤としては、ポリイソシアネート化合物に対して実質上不活性であることや有機リン化合物

を添加してもよい。かかる触媒の例としては、例えばステアリン酸亜鉛、ジブチルスズシラウレート、オクチル酸スズ、銅アセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、マンガンアセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネートなどの有機金属化合物類、2-メチルトリエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、N，N，N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N，N-ジメチルアミノエチルモロフォリン、N，N-ジメチルピペラジン、1，8-ジアザ-ビスクロ(5，4，0)ウンデセン-7（以下「DBU」と記す）などのアミン類、DBUのフェノール塩、DBUの2-エチルヘキ

サン酸塩、DBUのオレイン酸塩、DBUのギ酸塩などのアミン塩類、並びにこれらの混合物などを挙げることができる。これら触媒は、通常、硬化剤側に添加される。

本発明組成物には、必要に応じて他の任意成分を添加配合することができ、例えば、顔料、染料、老化防止剤、可塑剤、フィラー、粘着付与剤、カップリング剤、各種樹脂、エラストマーなどを挙げることができる。

次に本発明の組成物を金属被着体に適用し、ウレタン系接着剤あるいはシーラントを用いて接着あるいはシーリングする場合の方法について説明する。

まず、被着体の金属としてはアルミニウム、ステンレス、銅、亜鉛メッキ銅、亜鉛メッキ

体どうしの圧着へと進めることができる。

本発明組成物の優れたプライマー効果が発揮される接着剤あるいはシーラントとしては、ポリイソシアネート化合物を含むウレタン系接着剤あるいはシーラントであれば、一液型、二液型を問わず使用することができる。例えば、ウレタンプレポリマーを主成分とする一液型ウレタン系接着剤あるいはシーラント；ウレタンプレポリマーを主成分とする主剤とポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒマシ油系ポリオールなどのポリオール化合物を主成分とする硬化剤よりなる二液型ウレタン系接着剤あるいはシーラントなどを挙げることができる。二液型ウレタン系接着剤あるいはシーラントの具体例としては

クロメート処理銅、亜鉛、トタン、銅、チタンなどが挙げられる。これら金属の表面に付着した油脂分、汚れは溶剤脱脂などにより除去することが望ましい。次に、本発明組成物を金属被着体上に塗布する。一液型プライマーについてはそのまま、二液型プライマーについては主剤と硬化剤を混合後ただちに塗布する。塗布の方法は、ハケ塗り、スプレー、ノズル吐出など、通常のプライミング法が採られる。塗布された本発明組成物は、通常室温で乾燥されるが、溶剤の揮発を速めたり、これを確実にするために加温してもよい。金属被着体上で本発明組成物の溶剤が揮発すれば、すぐに次の工程すなわち接着剤あるいはシーラントの塗布、次いで接着剤の場合には被着

例えば商品名「MIGHTYGRIP 3000/3030」、「MIGHTYGRIP 7100/7125」、「MIGHTYSEAL 1100/1127」(いずれも日本合成ゴム社製)などがある。

また、これらのウレタン系接着剤やシーラントには、前記有機リン化合物(II)および/または有機リン化合物とポリイソシアネート化合物の反応生成物を添加してもよい。

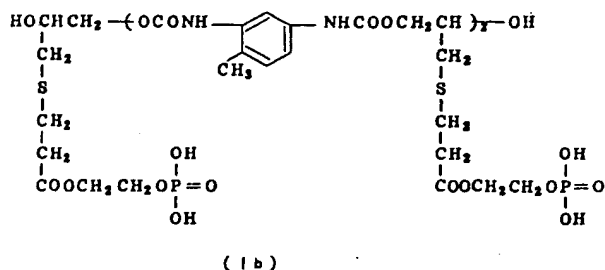
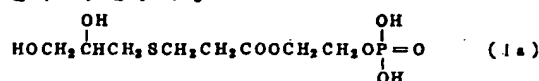
#### 〔実施例〕

次に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の記載において「部」は重量部を、「%」は重量%を示す。

#### 参考例1

攪拌羽根、冷却管および温度計を取付けた

500 ml セパラブルフラスコに、トリメチルベンジルアンモニウムハイドロオキシドの40%水溶液2.0 gを入れ、水を減圧除去した。これに $\alpha$ -チオグリセロール10.9 g (1.0 mol) および2-アクリロイルオキシエチルリン酸18.3 g (1.0 mol)を入れて攪拌し均一液とした。次いで、70℃の油浴中で5時間加熱攪拌し、反応を行つた。反応生成物は下記の構造を有し、IRおよびNMRにより-SHおよび-CH=CH<sub>2</sub>が残存しないことを確認した。また酸価の測定では2-アクリロイルオキシエチルリン酸に由来するリン酸基が95%以上残っていた。得られた化合物を(1a)とする。



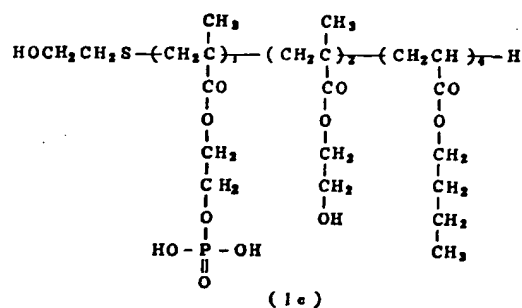
### 参考例 3

攪拌羽根、冷却管および温度計を取付けた500 ml セパラブルフラスコに、2-メタクリロキシエチルリン酸2.0 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.0 g、*n*-ブチルアクリレート5.0 g、2-メルカプトエタノール1.2 gおよび酢酸エチル20.0 gを入れ、攪拌混合した。混合物の温度が60℃に達したのち、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1 gを添加し、60℃にて重合を行つた。

### 参考例 2

参考例1で得られた化合物(1a)を乾燥N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)で希釈し5%溶液とした。次いで攪拌羽根、冷却管および温度計を取付けた500 ml セパラブルフラスコにこの(1a)の5% DMF 溶液15.0 g (0.172 mol) および2,4-トルイレンジイソシアネート2.2 g (0.128 mol)を入れ、油浴で60℃に加熱しながら5時間反応させた。反応生成物は下記の構造を有し、IRによりフリーのイソシアネート基が消失し、酸価測定により(1a)に由来するリン酸基が95%以上残存していることを確認した。得られた化合物を(1b)とする。

8時間重合後、減圧下混合物中の酢酸エチルなどを留去した。残渣をトルエン/*n*-ヘキサン(50/50部)100 mlで2回洗浄後、減圧乾燥し下記の構造を有する粘稠な共重合物を得た。この共重合物を(1c)とする。

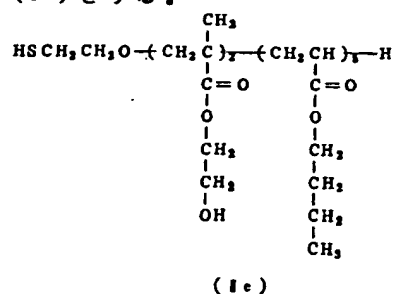


### 参考例 4

2-メタクリロキシエチルリン酸の代りに*n*-ブチルアクリレートを7.0 g用いる以外は参考例3と同様に共重合を行い、下記の構

造を有する粘稠な液体を得た。この液体を

(1c) とする。



#### 実施例 1 ~ 3

化合物(1a)、(1b)または(1c)を後記表 1 に示した溶剤を用いて溶解し、本発明組成物(一液型)を得た。

#### 実施例 4

数平均分子量 1,700 のイソフタル酸系ポリエステルポリオール「アデカニューエース F1212-29」(旭電化社製)60.8部に、

を製造した。

#### 試験例 1

##### (1) 二液型ウレタン系接着剤

数平均分子量 2,000 のポリエーテルポリオール「アデカポリエーテル P-2000」(旭電化工業社製)32.2部に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート重合体「スミジュール 44V-20」(平均官能度 2.5 および住友バイエルウレタン社製)47.8部を加え、80℃で2時間反応させてウレタンプレポリマーを合成し、これに合成ゼオライト「モレキュラーシーブ 4A」(ユニオン昭和社製)20部を加えてイソシアネート基を 13.5%含む主剤(A)を得た。

また、数平均分子量 300 のポリエーテル

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート重合体「スミジュール 44V-20」28.6部、水添キシリレンジイソシアネート「タケネート 600」(武田薬品社製)10.6部を加え、80℃で2時間反応させてウレタンプレポリマーを合成した。このウレタンプレポリマーを乾燥メチレンクロライドで希釈し、濃度 10%、イソシアネート含量 1.03%の主剤とした。

一方、化合物(1a)を乾燥ジメチルホルムアミドで希釈し、これに2-メチルトリエチレンジアミンを添加し、(1a)濃度 5%、2-メチルトリエチレンジアミン濃度 0.2%の硬化剤とした。

以上の如くして、本発明組成物(二液型)

ポリオール「エクセノール 330」(旭硝子社製)2部に、数平均分子量 700 のポリエーテルポリオール「アデカポリエーテル G-700」(旭電化社製)63部および2-メチルトリエチレンジアミン 0.1部を混合し硬化剤(B)を得た。

得られた主剤(A)と硬化剤(B)の混合比は A/B = 100/65(部)として用いた。

##### (2) 二液型ウレタン系シーラント

ウレタン系シーラントとしては MIGHTYSEAL 1100/1127(日本合成ゴム社製)を用いた。その混合比は主剤/硬化剤 = 100/100(部)として用いた。

##### (3) 試験方法

接着性試験として下記①引張剪断強度および



び下記② T 型剝離強度の測定を行つた。

被着体はアルミニウム 5052 (A4) およびステンレス 304 (SUS) であり、トリクロルエチレンで洗浄脱脂したものを用いた。脱脂後の被着体に実施例 1～3 で得られた本発明組成物または実施例 4 で得られた主剤と硬化剤を混合した本発明の組成物をハケにて塗布し、室温で溶剤を揮発させた。乾燥後、ただちに (1) で得られたウレタン系接着剤または (2) で得られたウレタン系シーラントをそれぞれ主剤と硬化剤を混合し塗布し、被着体どうしを貼り合わせた。ウレタン系接着剤またはウレタン系シーラントの硬化は 23℃ で 2 日間にわたつて行つた。

① 引張剪断強度 (被着体の厚さは 1.6 mm

ウレタン系接着剤またはウレタン系シーラントを硬化させた後、① 引張剪断強度および② T 型剝離強度を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 比較試験例 2

試験例 1 において、実施例 1～3 で得られた本発明組成物または実施例 4 で得られた本発明組成物の代りに、参考例 4 で得られた化合物 (Ic) の 2% メタノール溶液を用いた以外は、試験例 1 と同様にしてウレタン系接着剤またはウレタン系シーラントを用いて被着体を貼り合わせ、ウレタン系接着剤またはウレタン系シーラントを硬化させた後、① 引張剪断強度および② T 型剝離強度を測定した。結果を表 1 に示す。

とした。)

JIS K6850 の方法に準ずる。なお、この試験における引張速度は 5 mm / 分である。結果を表 1 に示す。

② T 型剝離強度 (被着体の厚さは 1.2 mm とした。)

JIS K5854 の方法に準ずる。なお、この試験における引張速度は 50 mm / 分である。結果を表 1 に示す。

#### 比較試験例 1

試験例 1 において、実施例 1～3 で得られた本発明組成物および実施例 4 で得られた本発明組成物を使用しない以外は、試験例 1 と同様にしてウレタン系接着剤またはウレタン系シーラントを用いて被着体を貼り合わせ、

表 1

実施例または比較例			実 施 例						比 較 例			
No			1	2	3	4			1	2		
プ ラ イ マ ー	一 液 型	有効成分	1a	1b	1c					1c		
		濃 度 (%)	0.5	3	2					2		
		溶 剤	メタノール	ジメチルホルムアミド	メタノール					メタノール		
	二液型	主剤／硬化剤 (部)				100／35 (NCO／OH＝2.0モル比)						
接着剤またはシーラント			接着剤	接着剤	シーラント	接着剤	シーラント	接着剤	シーラント	接着剤		
接 着 強 度	A4	引張剪断 (kg/cm <sup>2</sup> )	142	139	38	153	39	180	43	67	18	72
	5052	T型剝離 (kg/25mm)	10	11	11	12	13	17	14	3	4	4
	SUB	引張剪断 (kg/cm <sup>2</sup> )	144	149	43	159	48	179	44	71	27	70
	304	T型剝離 (kg/25mm)	10	12	12	14	15	18	17	5	6	4

## 〔 発 明 の 効 果 〕

本発明組成物は、アルミニウム、ステンレス、鉄、亜鉛メッキ鋼などの金属にウレタン系接着剤やウレタン系シーラントを適用する場合に有効に使用される。すなわち、室温硬化ができ、高い剪断強度と剝離強度というウレタン系接着剤やシーラントの優れた特徴を保持しつつ金属どおしまたは金属と他の被着体の接着あるいはシーリングを可能にするものである。また本発明組成物は、乾燥および硬化が室温、短時間で済むことから、建材、船舶、自動車などの各種産業界において生産性および接着製品の信頼性の向上に資するところきわめて大である。